

51

Int. Cl.:

C 04 b, 35/46

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

80 b, 8/131

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2001 290

Aktenzeichen: P 20 01 290.2

Anmeldetag: 13. Januar 1970

Offenlegungstag: 12. August 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Piezoelektrische keramische Zusammensetzung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Rion Kabushiki Kaisha, Tokio

Vertreter: Hoffmann, E., Dr.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.;  
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Ibo, Takayoshi, Higashi Murayama, Tokio (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960);  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2001 290

2001290

18304/5

RIION KABUSHIKI KAISHA, City of Kokubinji,  
Tokyo, Japan

Piezoelektrische keramische Zusammensetzung

Die Erfindung bezieht sich auf piezoelektrische keramische Zusammensetzungen, die für elektromechanische Übertrager verwendet werden können.

Es ist bereits eine große Reihe von piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen bekannt. Beispiele für solche Zusammensetzungen, die aus einem Einkomponentensystem bestehen, sind Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ), Kaliummetaniobat ( $\text{KNbO}_3$ ), welches die Perovskitstruktur aufweist, Lithiummetaniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ), welches die Ilmenitstruktur aufweist, Bleimetaniobat ( $\text{PbNbO}_3$ ), welches die Wolframbronzestruktur aufweist usw. Ein binäres

109833/1671

BAD ORIGINAL

2001290

- 2 -

System kann aus Blei-Zirkonat-Titanat bestehen, das sich aus  $\text{PbZrO}_3$  und  $\text{PbTiO}_3$  in fester Lösung zusammensetzt und die Perovskitstruktur besitzt (siehe US-Patentschrift 2 708 244). Die elektrochemische Kupplung dieses Blei-Zirkonat-Titanats wurde dadurch verbessert, daß das Blei (Pb) teilweise durch zweiwertiges Strontium ( $\text{Sr}^{\text{II}}$ ), Calcium ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ ) oder Barium ( $\text{Ba}^{\text{II}}$ ) ersetzt wurde, welche Ionen im wesentlichen den gleichen Ionenradius wie Blei besitzen, wie es in der US-Patentschrift 2 906 710 angegeben ist. Kürzlich wurden piezoelektrische keramische Zusammensetzungen aus einem ternären System bekannt, welche aus dem oben erwähnten Blei-Zirkonat-Titanat bestehen, dem  $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\text{O}_3$ , welches die zusammengesetzte Perovskitstruktur besitzt, zugesetzt worden ist. Weiterhin ist ein quaternäres System aus Blei-Barium-Zirkonat-Titanat,  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  von T. Ikeda in dem Artikel "Studien über das (Ba-Pb) (Ti-Zr) $\text{O}_3$ -System", Zeitschrift der Physikalischen Gesellschaft von Japan, Band 14, Seite 168 (1959) und auch in der japanischen Patentschrift 288 202 beschrieben worden. Dieses Blei-Barium-Zirkonat-Titanat ist das erste bekannte quaternäre System einer piezoelektrischen keramischen Zusammensetzung. Dieses bekannte quaternäre System einer piezoelektrischen keramischen Zusammensetzung besteht im wesentlichen aus vier Komponenten, die in ihrer kristallographischen Struktur einander identisch sind.

Ziel der Erfindung ist die Schaffung von neuen und verbesserten piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen des quaternären Systems, welche Blei-Zirkonat-Titanat ( $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ ) als zwei Hauptkomponenten und ausserdem zwei Oxyde enthalten, die sich in ihrer kristallographischen Struktur von den Hauptkomponenten unterscheiden, wodurch die elektromagnetische Kupplung und die Dielektrizitätskonstante gegenüber den bisher bekannten Zusammensetzungen verbessert werden.

109833/1671

BAD ORIGINAL

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Schaffung von neuen und verbesserten piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen des ternären Systems, welche Blei-Zirkonat-Titanat ( $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ ) als die beiden Hauptkomponenten und weiterhin eine dritte Komponente enthalten, die sich aus bestimmten Verhältnissen der beiden oben beschriebenen Oxyde zusammensetzt und die eine vom Blei-Zirkonat-Titanat sich unterscheidende kristallographische Struktur besitzt.

Gemäß der Erfindung wird also eine piezoelektrische keramische quaternäre Zusammensetzung vorgeschlagen, welche folgendes enthält: 30-60% Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ), 40-70% Bleizirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ), ein Oxyd mindestens eines der Elemente Blei (Pb), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba) und Cadmium (Cd) und ein Pentoxyd mindestens eines der Elemente Niob (Nb), Tantal (Ta), Antimon (Sb) und Wismuth (Bi), welche in eine feste Lösung überführt sind, wobei das Oxyd und das Pentoxyd in Mengen von 1-30% bzw. 1-15%, bezogen auf den gesamten molaren Prozentsatz an Bleititanat und Bleizirkonat, vorhanden sind.

Wenn das Oxyd und das Pentoxyd miteinander in einem bestimmten Molverhältnis kombiniert sind, dann können sie als einzige Komponente angesehen werden, die sich durch  $A_m \text{MO}_{2,5+m}$  darstellen läßt, worin m einen der Werte 0,25, 0,5, 0,75, 1,00, 1,25 und 1,50 annehmen kann. Deshalb wird gemäß der Erfindung auch eine piezoelektrische keramische Zusammensetzung des ternären Systems vorgeschlagen, welche im wesentlichen aus folgendem besteht: 30-60 Mol-% Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ), 25-65 Mol-% Bleizirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ) und 1-30 Mol-% einer Komponente der Formel  $A_m \text{MO}_{2,5+m}$ , worin A, M und m die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Titan (Ti) und/oder Zirkon (Zr) können teilweise durch Zinn (Sn) ersetzt werden.

Die Erfindung wird nun anhand der beigelegten Zeichnungen näher erläutert.

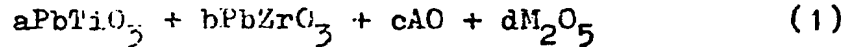
In den Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1 eine graphische Darstellung, in der verschiedene physikalische Eigenschaften gegen die Menge einer Komponente einer erfindungsgemäßen piezoelektrischen keramischen Zusammensetzung des quaternären Systems aufgetragen sind;
- Fig. 2 eine graphische Darstellung des quantitativen Zusammenhangs zwischen einer der Hauptkomponenten und der gleichen Komponente wie in Fig. 1 einer erfindungsgemäßen quaternären Zusammensetzung, die einen maximalen planaren Kupplungskoeffizienten ergibt; und
- Fig. 3 ein dreieckiges Zusammensetzungsdiagramm von erfindungsgemäß verwendeten Materialien.

Elektromechanische Übertrager, bei denen piezoelektrische keramische Zusammensetzungen verwendet werden, sind in der Technik (sowohl ihr Bau als auch ihre Wirkungsweise) bekannt und bilden keinen Teil der Erfindung. Deshalb brauchen sie nicht beschrieben werden.

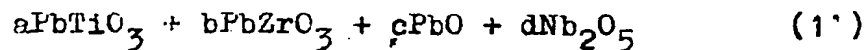
Die herkömmlichen Mehrkomponentensysteme von piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen, wie sie oben beschrieben wurden, setzen sich alle aus Komponenten mit der gleichen kristallographischen Struktur zusammen. Die vorliegende Erfindung beruht dagegen auf der Feststellung, daß die Kombination aus Blei-Zirkonat-Titanat ( $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ) der Perovskitstruktur und aus ein oder zwei Komponenten, die eine andere kristallographische Struktur besitzen, zu einer Verbesserung des elektromechanischen oder planaren Kupplungskoeffizienten und zu einer Verbesserung der Dielektrizitätskonstante führt.

Die erfindungsgemäßen piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung wesentlich von den herkömmlichen und lassen sich durch die folgende Formel darstellen:



worin A mindestens ein zweiwertiges Element aus der Gruppe zweiwertiges Blei ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ ), Calcium ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ ), Strontium ( $\text{Sr}^{\text{II}}$ ), Barium ( $\text{Ba}^{\text{II}}$ ) und Cadmium ( $\text{Cd}^{\text{II}}$ ) darstellt, M mindestens ein fünfwertiges Element aus der Gruppe fünfwertiges Niob ( $\text{Nb}^{\text{V}}$ ), Tantal ( $\text{Ta}^{\text{V}}$ ), Antimon ( $\text{Sb}^{\text{V}}$ ) und Wismuth ( $\text{Bi}^{\text{V}}$ ) darstellt und O in den Ausdrücken AO und  $\text{M}_2\text{O}_5$  Sauerstoff darstellt. In der obigen Formel (1) bezeichnen die Koeffizienten a, b, c und d die Molprocente der Komponenten, die in einer festen Lösung vorliegen. a liegt zwischen 30 und 60% und b liegt zwischen 40 und 70%, wobei  $a + b = 1$  eingehalten wird. Die Koeffizienten c und d liegen in dem Bereich von 1-30% bzw. 1-15%, bezogen auf die gesamten Mole aus Bleititanat und Bleizirkonat.

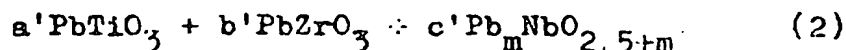
Wenn Blei (Pb) und Niob (Nb) als Elemente A bzw. M ausgewählt werden, dann kann die Formel (1) wie folgt geschrieben werden:



Das heißt also, die durch die Formel (1') ausgedrückten Zusammensetzungen enthalten zusätzlich zu den Hauptkomponenten Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ) und Bleizirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ) Bleioxyd ( $\text{PbO}$ ) und Niobpentoxyd ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Die Hauptkomponenten, Bleititanat und Bleizirkonat, besitzen die Perovskitstruktur, während Bleioxyd und Niobpentoxyd eine andere kristallographische Struktur besitzen als die Hauptkomponenten Bleititanat und Bleizirkonat.

Wenn Bleimonoxyd ( $\text{PbO}$ ) und Niobpentoxyd ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) in einem bestimmten Molverhältnis zueinander kombiniert werden, dann können die beiden Komponenten als eine Komponente angesehen werden, die sich durch die Formel  $\text{Pb}_m\text{NbO}_{2,5+m}$  ausdrücken läßt, worin  $m$  einen der Werte 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 und 1,50 besitzt. Wenn man beispielsweise für  $m = 0,5$  annimmt, dann ergibt sich Bleimetaniobat,  $\text{Pb}_{0,5}\text{NbO}_3$  oder  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ , welches die Wolframbronzestruktur besitzt, und wenn man beispielsweise  $m = 1,0$  annimmt, dann ergibt sich Bleipyroniobat  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  oder  $\text{PbNbO}_{3,5}$ , welches die Pyrochlorstruktur besitzt. Diese Materialien sind selbst als Ferroelektrische Materialien bekannt und beispielsweise in R.S. Roth "Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead oxide-Niobium pentoxide", Journal of Research of National Bureau of Standards, Band 62, Seite 27 (1959) beschrieben.

Unter diesen Umständen kann die Formel (1) in die folgende Formel



überführt werden, worin  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  die Molprozente der einzelnen Komponenten bezeichnen und  $m$  den oben beschriebenen Wert besitzt. Die durch die Formel (2) ausgedrückten Zusammensetzungen sind natürlich spezielle Formen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. In anderen Worten heißt das, daß die Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die durch die Formel (2) ausgedrückt wird, aus einem binären System Bleititanat-Bleizirkonat mit der Perovskitstruktur besteht, dem eine dritte Komponente aus Bleioxyd-Bleipentoxyd mit der Wolframbronze- oder Pyrochlorstruktur zugesetzt worden ist, so daß eine ternäre Zusammensetzung in einer festen Lösung entsteht.

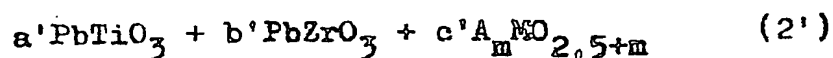
2001290

.. 7 -

Es wurde gefunden, daß die piezoelektrischen Zusammensetzungen des ternären Systems, die im wesentlichen aus 30-60 Mol-% Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ) 25-65 Mol-% Bleizirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ) und 1-30% einer Komponente der Formel  $\text{Pb}_m\text{NbO}_{2,5+m}$ , worin m einen der Werte 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 und 1,50 besitzt, wobei die drei Komponenten in eine feste Lösung überführt sind, unerwartet verbesserte physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Planarkupplung  $k_p$  und die dielektrische Konstante  $\epsilon$ , besitzen.

Es wurde auch gefunden, daß zweiwertiges Blei ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ ), welches einen Teil des dritten Ausdrucks in der Formel (2) bildet, vollständig oder teilweise durch zweiwertiges Calcium ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ ), Strontium ( $\text{Sr}^{\text{II}}$ ), Barium ( $\text{Ba}^{\text{II}}$ ) und/oder Cadmium ( $\text{Cd}^{\text{II}}$ ) ersetzt werden kann, welche im wesentlichen alle einen ähnlichen Ionenradius wie zweiwertiges Blei besitzen. In ähnlicher Weise kann fünfwertiges Niob ( $\text{Nb}^{\text{V}}$ ) vollständig oder teilweise durch fünfwertiges Tantal ( $\text{Ta}^{\text{V}}$ ), Antimon ( $\text{Sb}^{\text{V}}$ ) und/oder Wismuth ( $\text{Bi}^{\text{V}}$ ) ersetzt werden. Es wurde weiter gefunden, daß Titan (Ti) und/oder Zirkon (Zr) teilweise durch Zinn (Sn) ersetzt werden können.

Deshalb können die Zusammensetzungen des ternären Systems gemäß der Erfindung durch die folgende Formel ausgedrückt werden:



worin A, M und O im dritten Ausdruck das gleiche bedeuten wie im dritten und vierten Ausdruck der Formel (1), m einen der Werte 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 und 1,50 besitzt und die Koeffizienten  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  30-60 Mol-%, 25-65 Mol-% bzw. 1-30 Mol-% bedeuten.

109833/1671

BAD ORIGINAL



In den oben erwähnten ferroelektrischen Materialien, welche die Wolframbronze- oder Pyrochlorstruktur besitzen, können fünfwertiges Tantal, Antimon oder dgl. fünfwertiges Niob ersetzen. Solche substituierte ferroelektrische Materialien sind ebenfalls allgemein bekannt. Weiterhin ist es allgemein bekannt, daß fünfwertiges Niob, Tantal, Antimon usw. jeweils als Zusatz in piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen verwendet werden können, die aus dem binären System Bleizirkonat-Bleittitanat bestehen. Es sollte darauf hingewiesen werden, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen des ternären Systems sich von jenen Zusammensetzungen stark unterscheiden, die aus dem binären System Bleizirkonat-Bleittitanat bestehen und denen fünfwertiges Niob, Tantal, Antimon oder dgl. zugesetzt worden ist.

In den obigen Zusammensetzungen des ternären Systems, die oben beschrieben wurden, ist das Verhältnis von  $AO$  zu  $M_2O_5$ , welche die ternäre Komponente  $A_m M_{2,5+m} O_{2,5+m}$  bilden, gewissen Beschränkungen unterworfen. Es wurde jedoch gefunden, daß  $AO$  und  $M_2O_5$  in zufriedenstellender Weise in jedem gewünschten Verhältnis innerhalb gewisser Grenzwerte kombiniert werden können. Dies ergibt die Zusammensetzungen des quaternären Systems, wie sie durch die allgemeine Formel (1) ausgedrückt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch die verschiedenen keramischen Verfahren hergestellt werden, die in der Technik an sich bekannt sind. Wenn Blei (Pb) und Niob (Nb) beispielsweise als Elemente A und M, die in den Formeln (1) oder (2') angegeben sind, ausgewählt werden, dann besteht ein bevorzugtes Verfahren darin, Bleioxyd ( $PbO$ ), Niobpentoxyd ( $Nb_2O_5$ ), Titandioxyd ( $TiO_2$ ) und Zirkondioxyd ( $ZrO_2$ ), alle in einem verhältnismäßig hohen Reinheitsgrad (beispielsweise chemisch rein) in den richtigen Verhältnissen zu vereinigen. Die Ausgangsmaterialien werden innig in einer kleinen Kugelmühle 1 bis 1,5 Stunden gemischt. Dann wird das

109833/1671

BAD ORIGINAL

resultierende Gemisch in einem geeigneten Ofen, wie z.B. in einem Barch-Ofen bei einer Temperatur von 880-890°C calciniert, worauf dann die Calciniertemperatur noch 1 Stunde aufrechterhalten wird. Das calcinierte Material wird in einer kleinen Kugelmühle ungefähr 1 Stunde fein pulverisiert und hierauf wird das fein pulverisierte Material mit irgendeinem geeigneten Binder gemischt, wie z.B. mit einer 7%igen Polyvinylalkohollösung in einer Menge von annähernd 8%, bezogen auf das Gewicht des pulverisierten Materials. Das resultierende Gemisch kann in einer geeigneten Form unter einem Druck von 2400 kg/cm<sup>2</sup> in die gewünschte Form gepreßt werden. Die hergestellten Körper werden in einem geeigneten Ofen, wie z.B. in einem Barch-Ofen bei einer Temperatur von 1200-1300°C (entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung) gesintert und dann ungefähr 1 1/2-2 Stunden auf die Sinter-temperatur gehalten.

Um zu verhindern, daß das in den Ausgangsmaterialien anwesende Blei entweder bei der Calcinierung oder bei der Sinterung verdampft, wird es bevorzugt, das Material in einem Schmelztiegel aus gesintertem Magnesia hoher Reinheit zu behandeln, und insbesondere wird es bevorzugt, das Sintern in einer Atmosphäre auszuführen, die eine ausreichende Menge Bleidampf (Pb) enthält. Durch chemische Analyse wurde festgestellt, daß die durch diese Maßnahme erhaltenen Produkte im wesentlichen kein Blei verloren haben.

Um die Brauchbarkeit der Erfindung zu demonstrieren, wurde das obige Verfahren dazu verwendet, scheibenförmige keramische Körper mit einem Durchmesser von 21-21,7 mm, je nach Zusammensetzung, und einer Dicke von 2 mm herzustellen. Eine Silberfarbe wurde auf die gegenüberliegenden Hauptflächen eines jeden keramischen Körpers aufgetragen und bei 700°C gebrannt, um die entsprechenden Elektroden auf den gegenüberliegenden Oberflächen auszubilden. Zwar können die kerami-

2001290

- 10 -

D  
schen Körper elektrostatisch in jeder gewünschten Weise polarisiert werden, aber zweckmäßigerweise werden sie aufeinanderfolgenden elektrostatischen Polarisierungen in drei gesonderten Behältern, die mit Silikonöl gefüllt sind, bei verschiedenen Temperaturen unterworfen, wobei zunächst die Polarisation im ersten Behälter 5 Minuten bei 200°C, dann im zweiten Behälter 5 Minuten bei 100°C und schließlich im dritten Behälter 5 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt wird und wobei die keramischen Körper immer in einem polarisierenden elektrischen Feld von 25 KV/cm gehalten werden. Somit dauert die Polarisationszeit insgesamt 15 Minuten. Diese Maßnahme dient dazu, die Zeit zu verringern, während der der keramische Körper fortlaufend im elektrischen Feld gehalten wird, während seine Temperatur vom hohen Wert auf Raumtemperatur sinkt. Zusätzlich wurde gefunden, daß bei jeweils drei keramischen Körpern, die eine identische Zusammensetzung besaßen und elektrostatisch in der obigen Weise polarisiert worden waren, die wie in der Folge gemessenen Größen der physikalischen Konstanten sich nur um höchstens 5% unterschieden.

D  
Die dielektrische Konstante  $\epsilon$  eines jeden keramischen Körpers wurde aus seiner Kapazität bestimmt, die unter Verwendung des allgemein bekannten Brückenverfahrens gemessen wurde.

Zur Bestimmung des planaren Kupplungskoeffizienten  $k_p$  eines jeden Körpers wurde die Konstantenspannungsmethode, die in der Technik allgemein bekannt ist, verwendet, um die Resonanzfrequenz  $f_R$  und die Antiresonanzfrequenz  $f_A$  zu bestimmen. Dann wurde die planare Kupplung  $k_p$  in radialer Richtung der Scheibe aus der folgenden Gleichung errechnet

$$k_p = \frac{1}{p} \frac{f_A^2 - f_R^2}{f_A^2}$$

109833/1671

2001290

- 11 -

worin p den folgenden Ausdruck bedeutet:

$$p = \frac{2(1 + \epsilon^E)}{\eta_1 - [1 - \epsilon^E]^2}$$

Beispiele von piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen gemäß der Erfindung mit ihren verschiedenen physikalischen Eigenschaften sind in den folgenden Tabellen I und II angegeben. In Tabelle I sind die vier Komponenten  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , AO und  $\text{M}_2\text{O}_5$  in Mol und die Calcinierungs- und Sinterungstemperaturen in °C angegeben. Tabelle II zeigt die Dichten in  $\text{g/cm}^3$ , die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_p$  und  $\epsilon_a$  vor bzw. nach der elektrostatischen Polarisation, den planaren Kupplungskoeffizienten  $k_p$  und den mechanischen Q oder  $Q_m$ . Alle aufgeführten Beispiele wurden gemäß der Erfindung, wie oben beschrieben, durchgeführt, wobei von den entsprechenden Rohmaterialien ausgegangen wurde und die Dielektrizitätskonstanten vor und nach der elektrostatischen Polarisation der Probe und der planare Kupplungskoeffizient  $k_p$  in der oben beschriebenen Weise gemessen wurden.

**Tabelle I**  
**Zusammensetzung und B handlungstemperaturen**

Gruppe Nr.	Bei- spiel Nr.	Zusammensetzung				Calciniertungs- temperatur in °C	Sinterungs- temperatur in °C
		PbTiO <sub>3</sub> in Mol	PbZrO <sub>3</sub> in Mol	AO in Mol	M <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in Mol		
I	1	0,400	0,600	0	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1280
	2	0,410	0,590	0	0,055 "	"	"
	3	0,420	0,580	0	0,055 "	"	"
II	4	0,420	0,580	0,030 PbO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1280
	5	0,430	0,570	0,030 "	0,055 "	"	"
	6	0,445	0,555	0,030 "	0,055 "	"	"
III	7	0,420	0,580	0,055 PbO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1280
	8	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"
	9	0,470	0,530	0,055 "	0,055 "	"	"
IV	10	0,445	0,555	0,085 PbO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1280
	11	0,455	0,545	0,085 "	0,055 "	"	"
	12	0,470	0,530	0,085 "	0,055 "	"	"
V	13	0,455	0,545	0,110 PbO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1260
	14	0,470	0,530	0,110 "	0,055 "	"	"
	15	0,480	0,520	0,110 "	0,055 "	"	"
VI	16	0,470	0,530	0,140 PbO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1200
	17	0,490	0,510	0,140 "	0,055 "	"	"
	18	0,510	0,490	0,140 "	0,055 "	"	"
VII	19	0,470	0,530	0,170 PbO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1200
	20	0,490	0,510	0,170 "	0,055 "	"	"
	21	0,510	0,490	0,170 "	0,055 "	"	"
VIII	22	0,390	0,610	0,085 PbO	0,085 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1280
	23	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
	24	0,435	0,565	0,085 "	0,085 "	"	"

109833/1671

2001290

1 13 1

IX	25	0,450	0,550	0,170 PbO	0,085 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1220
	26	0,460	0,540	0,170 "	0,085 "	"	"
	27	0,470	0,530	0,170 "	0,085 "	"	"
X	28	0,420	0,580	0,055 PbO	0,055 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	980	1320
	29	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"
	30	0,470	0,530	0,055 "	0,055 "	"	"
XI	31	0,480	0,520	0,110 PbO	0,055 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1320
	32	0,490	0,510	0,110 "	0,055 "	"	"
	33	0,500	0,500	0,110 "	0,055 "	"	"
XII	34	0,390	0,610	0,085 PbO	0,085 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	980	1320
	35	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
	36	0,435	0,565	0,085 "	0,085 "	"	"
XIII	37	0,380	0,620	0,055 CaO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	980	1280
	38	0,400	0,600	0,055 "	0,055 "	"	"
	39	0,420	0,580	0,055 "	0,055 "	"	"
XIV	40	0,400	0,600	0,110 CaO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1250
	41	0,420	0,580	0,110 "	0,055 "	"	"
	42	0,445	0,555	0,110 "	0,055 "	"	"
XV	43	0,400	0,600	0,055 SrO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	980	1280
	44	0,420	0,580	0,055 "	0,055 "	"	"
	45	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"
XVI	46	0,390	0,610	0,085 SrO	0,085 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	980	1280
	47	0,410	0,590	0,085 "	0,085 "	"	"
	48	0,435	0,565	0,085 "	0,085 "	"	"
XVII	49	0,400	0,600	0,055 BaO	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	880	1280
	50	0,420	0,580	0,055 "	0,055 "	"	"
	51	0,445	0,555	0,055 "	0,055 "	"	"

109833/1671

2001290

14

XVIII	52 53 54	0,445 0,465 0,490	0,555 0,535 0,510	0,110 BaO 0,110 " 0,110 "	0,055 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,055 " 0,055 "	880 " "	1270 " "
XIX	55 56 57	0,365 0,390 0,410	0,635 0,610 0,590	0,085 BaO 0,085 " 0,085 "	0,085 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,085 " 0,085 "	880 " "	1280 " "
XX	58 59 60	0,420 0,445 0,465	0,580 0,555 0,535	0,055 BaO 0,055 " 0,055 "	0,055 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,055 " 0,055 "	980 " "	1320 " "
XXI	61 62 63	0,390 0,410 0,435	0,610 0,590 0,565	0,085 BaO 0,085 " 0,085 "	0,085 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,085 " 0,085 "	980 " "	1320 " "
XXII	64 65 66	0,465 0,490 0,510	0,535 0,610 0,490	0,110 PbO 0,110 " 0,110 "	0,055 Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,055 " 0,055 "	880 " "	1230 " "

109833/1671

2001290

15 -

Tabelle II

## Physikalische Eigenschaften

Gruppe Nr.	Bei- spiel Nr.	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Dielektrizi- tätskonstan- te		planare Kupplung $k_p$	mechani- sche Kupplung $Q_M$
			vor der Polarisa- tion $\epsilon_b$	nach der Polarisa- tion $\epsilon_a$		
I	1	7,6	1020	910	0,525	43
	2	7,6	1100	1320	0,540	41
	3	7,6	1230	1480	0,515	39
II	4	7,7	1420	1430	0,605	90
	5	7,7	1540	2090	0,635	82
	6	7,7	1460	1870	0,560	84
III	7	7,6	1100	1040	0,550	106
	8	7,6	1850	2280	0,630	82
	9	7,6	1760	2020	0,570	94
IV	10	7,7	1410	1530	0,580	86
	11	7,7	1550	2410	0,660	75
	12	7,7	1400	2130	0,635	81
V	13	7,7	1360	1160	0,585	92
	14	7,8	1490	1770	0,640	71
	15	7,7	1490	1970	0,635	76
VI	16	7,7	1310	1230	0,560	96
	17	7,8	1280	1790	0,600	100
	18	7,8	1450	1370	0,500	142
VII	19	7,8	1060	935	0,540	93
	20	7,8	1230	1470	0,545	96
	21	7,8	1010	1030	0,540	120
VIII	22	7,6	1020	960	0,345	158
	23	7,6	1050	1310	0,380	120
	24	7,6	940	1000	0,360	115
IX	25	7,5	1180	1120	0,435	123
	26	7,6	1310	1420	0,470	111
	27	7,4	1240	1440	0,440	120
X	28	7,5	1160	1160	0,440	100
	29	7,5	1320	1670	0,505	88
	30	7,5	1250	1470	0,455	106
XI	31	7,8	1550	1740	0,575	82
	32	7,8	1530	1930	0,585	84
	33	7,8	1480	1770	0,550	95

109833/1671



2001290

... 16 ...

XII	34	7,4	945	830	0,275	144
	35	7,5	1040	1020	0,350	102
	36	7,6	1080	1230	0,320	110
XIII	37	7,5	1740	1650	0,440	114
	38	7,5	1810	2580	0,545	88
	39	7,5	1850	2380	0,510	121
XIV	40	7,4	3200	3140	0,560	79
	41	7,3	3050	3500	0,590	85
	42	7,3	2660	2940	0,550	159
XV	43	7,2	1850	2450	0,540	73
	44	7,4	1850	2680	0,580	63
	45	7,3	2240	3250	0,545	77
XVI	46	7,1	3670	3950	0,190	-
	47	7,1	3370	3460	0,220	-
	48	7,2	2800	2790	0,320	91
XVII	49	7,6	1300	1250	0,500	110
	50	7,6	1530	1660	0,545	90
	51	7,5	1640	2450	0,560	80
XVIII	52	7,6	2980	2940	0,600	90
	53	7,6	2320	3150	0,630	80
	54	7,6	1970	2450	0,570	105
XIX	55	7,5	-	2500	0,230	-
	56	7,5	-	2940	0,310	59
	57	7,3	-	2460	0,350	70
XX	58	7,7	2020	2190	0,470	79
	59	7,7	2050	2770	0,510	71
	60	7,7	1940	2430	0,500	92
XXI	61	7,8	2780	2670	0,180	-
	62	7,8	2800	2820	0,220	-
	63	7,8	2530	2680	0,280	-
XXII	64	7,6	1150	1000	0,460	113
	65	7,7	1190	1300	0,500	108
	66	7,7	997	1020	0,440	130

109833/1671

In den obigen Tabellen I und II ist die Gruppe I nur für Vergleichszwecke beigelegt und entspricht im wesentlichen den herkömmlichen Zusammensetzungen des binären Systems aus Bleizirkonat-Bleititanat, dem Niobpentoxyd ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) als Zusatz zugegeben worden ist. Die übrigen Gruppen stellen spezielle Zusammensetzungen gemäß der Erfindung dar. Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen wesentlich verbesserten planaren Kupplungskoeffizienten und eine wesentlich verbesserte Dielektrizitätskonstante gegenüber denjenigen der Gruppe I aufwiesen.

Insbesondere ist ersichtlich: Die Vergleichszusammensetzungen der Gruppe I enthielten 0,055 Mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bei verschiedenen Anteilen  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$ , wobei die gesamte Molzahl auf 1 gehalten wurde. In Gruppe I ergaben 0,41 Gramm-Atome Titan (Ti) einen maximalen planaren Kupplungskoeffizienten. Die Beispiele 1 und 3 erläutern die Zusammensetzungen und die physikalischen Konstanten auf beiden Seiten dieser Zusammensetzung, welche den Maximalwert für den planaren Kupplungskoeffizienten  $k_p$  ergibt.

Die Zusammensetzungen der Gruppe II enthielten 0,055 Mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und 0,03 Mol  $\text{PbO}$  gemeinsam mit verschiedenen Verhältnissen  $\text{PbTiO}_3$  und  $\text{PbZrO}_3$ , wobei die gesamte Molzahl auf 1 gehalten wurde. Der planare Kupplungskoeffizient hatte einen maximalen  $k_p$ -Wert von 0,635 bei 0,43 g Atome Titan. Die Proben der Gruppe II besaßen sowohl einen höheren planaren Kupplungskoeffizienten als auch eine höhere Dielektrizitätskonstante als diejenigen der Gruppe I.

Die Gruppe III unterschied sich stark von der Gruppe II, insofern, als die Proben der Gruppe III  $\text{PbO}$  in einer Menge von 0,055 Mol und nicht in einer Menge von 0,030 Mol enthielten. Die Gruppe III besaß einen nahezu gleichen planaren Kupplungskoeffizienten wie die Gruppe II, aber die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_a$  war etwas höher als bei Gruppe II.

2001290

- 18 -

In Gruppe IV ist zu sehen, daß Beispiel 11 einen maximalen planaren Kupplungskoeffizienten  $k_p$  und eine maximale Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_a$  innerhalb der Gruppen I bis VII be-  
 saß. Die  $PbO$ - und  $Nb_2O_5$ -Komponenten können durch  $Pb_{0,75}NbO_{3,25}$  ausgedrückt werden, entsprechend  $m = 0,75$  im dritten Ausdruck der Formel (2). Das heißt, beide Komponenten können als Kombination in einem Molverhältnis von 3:2 betrachtet werden, so daß eine einzige Komponente entsteht. Deshalb entspricht die Gruppe IV der Zusammensetzung des ternären Systems gemäß der Erfindung.

In ähnlicher Weise enthält Gruppe V die ternäre Komponente  $PbNbO_{3,5}$  oder  $Pb_2Nb_2O_7$  der Pyrochlorstruktur, welche man sich aus  $PbO$  und  $Nb_2O_5$  in den angegebenen Molverhältnissen gebildet denken kann. Gruppe V wurde bei  $1260^\circ C$  gesintert, ein Wert, der  $20^\circ C$  unterhalb der Sintertemperatur von Gruppe I liegt. Die Sintertemperatur bei Gruppe VI und VII war weit geringer als diejenige bei Gruppe V.

In den Gruppen XIII bis XXI entstand die AO-Komponente aus dem entsprechenden Carbonat, während in Gruppe XXII Zinntrioxyd als eines der Ausgangsmaterialien verwendet wurde.

In Fig. 1 ist der Zusammenhang zwischen dem Molgehalt an Bleioxyd ( $PbO$ ) des dritten Ausdrucks in der Formel (1') (Abscisse) und dem maximalen Wert des planaren Kupplungskoeffizienten, der bei den Proben der Gruppe I bis VII gemessen wurde, und der entsprechenden Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_a$  (Ordinate) gezeigt. Die Versuche wurden mit einem Molekularanteil an Niobpentoxyd ( $Nb_2O_5$ ) durchgeführt, welcher auf 0,055 gehalten wurde. Es ist hervorzuheben, daß der planare Kupplungskoeffizient  $k_p$  seinen Maximalwert bei ungefähr 0,09 Mol  $PbO$  besitzt und daß eine ähnliche Neigung besteht, daß sich die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_a$  mit der Menge des  $PbO$  verändert. Es wird auch darauf hingewiesen,

109833/1671

daß eine Änderung der Menge des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zu einer Veränderung der in Fig. 1 gezeigten Kurve führt.

Fig. 2 zeigt weitere Resultate der oben beschriebenen Experimente. Für die Zusammensetzung einer jeden Gruppe, die den Maximalwert für den planaren Kupplungskoeffizienten  $k_p$  ergibt, ist die Molzahl des  $\text{PbO}$  (Abscisse) gegen die Molzahl des  $\text{PbTiO}_3$  (Ordinate) aufgetragen. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß die beiden Komponenten bezüglich der Menge in einem im wesentlichen geradlinigen Zusammenhang stehen. Dies bedeutet, daß zur Erzielung eines maximalen planaren Kupplungskoeffizienten eine Veränderung der Molzahlen der Bleiatome durch eine entsprechende Veränderung der Molzahlen der Titanatome begleitet ist.

Zwar sind die Figuren 1 und 2 anhand von Blei bzw. Titan erläutert, aber es wird darauf hingewiesen, daß das gleiche für die äquivalenten Elemente, wie z.B. Calcium und Tantal, gilt.

Wie in Fig. 3 gezeigt, bestehen die piezoelektrischen keramischen Zusammensetzungen des ternären Systems gemäß der Erfindung im wesentlichen aus einem Material, das aus der schraffierten Fläche E F G H I J ausgewählt ist. In der schraffierten Fläche besitzen die Zusammensetzungen, die auf der Linie e f liegen, das heißt, daß sie 10 Mol-%  $\text{Pb}_m\text{NbO}_{2,5+m}$  oder ein Äquivalent davon enthalten, sowohl einen besonders hohen planaren Kupplungskoeffizienten  $k_p$  als auch eine besonders hohe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_a$ .

Es wird bevorzugt, daß die vorliegenden Zusammensetzungen des ternären Systems im wesentlichen aus 30-50% Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ), 40-60 Mol-% Bleizirkonat ( $\text{PbZrO}_3$ ) und 3-15 Mol-% einer tertiären Komponente der Formel  $\text{A}_m\text{MO}_{2,5+m}$  bestehen, worin A, M, O und m die oben beschriebenen Bedeutungen be-

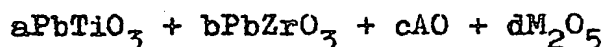
BAD ORIGINAL

109833/1671

sitzen. Es wird auch bevorzugt, daß die Zusammensetzungen des quaternären Systems gemäß der Erfindung im wesentlichen aus 40-60 Mol-% Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ), 50-60 Mol-% Bleizirkonat, 2,5-20 Mol-% einer dritten Komponente ( $\text{A}_m\text{O}$ ) und 2,5-10 Mol-% einer vierten Komponente ( $\text{M}_2\text{O}_{2,5+m}$ ) bestehen.

# P a t e n t a n s p r ü c h e

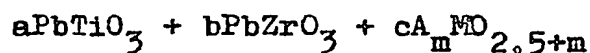
1. Piezoelektrische keramische Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem quaternären System in Form einer festen Lösung besteht und im wesentlichen die folgende allgemeine Formel



aufweist, worin A mindestens ein zweiwertiges Element aus der Gruppe zweiwertiges Blei ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ ), Calcium ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ ), Strontium ( $\text{Sr}^{\text{II}}$ ), Barium ( $\text{Ba}^{\text{II}}$ ) und Cadmium ( $\text{Cd}^{\text{II}}$ ) bedeutet, M mindestens ein fünfwertiges Element aus der Gruppe fünfwertiges Niob ( $\text{Nb}^{\text{V}}$ ), Tantal ( $\text{Ta}^{\text{V}}$ ), Antimon ( $\text{Sb}^{\text{V}}$ ) und Wismuth ( $\text{Bi}^{\text{V}}$ ) bedeutet, O im dritten und vierten Ausdruck Sauerstoff bedeutet, die Koeffizienten a, b, c und d 30-60 Mol-%, 40-70 Mol-%, 1-30 Mol-% bzw. 1-15 Mol-% bedeuten, wobei  $a + b = 100\%$  eingehalten wird.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Koeffizienten a, b, c und d im Bereich von 40-50 Mol-%, 50-60 Mol-%, 2,5-20 Mol-% bzw. 2,5-10 Mol-% liegen.

3. Piezoelektrische keramische Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem ternären System in Form einer festen Lösung besteht und im wesentlichen die Zusammensetzung der folgenden allgemeinen Formel



aufweist, worin A mindestens ein zweiwertiges Element aus der Gruppe zweiwertiges Blei ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ ), Calcium ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ ), Strontium

( $\text{Sr}^{\text{II}}$ ), Barium ( $\text{Ba}^{\text{II}}$ ) und Cadmium ( $\text{Cd}^{\text{II}}$ ) bedeutet, M mindestens ein fünfwertiges Element aus der Gruppe fünfwertiges Niob ( $\text{Nb}^{\text{V}}$ ), Tantal ( $\text{Ta}^{\text{V}}$ ), Antimon ( $\text{Sb}^{\text{V}}$ ) und Wismuth ( $\text{Bi}$ ) bedeutet, m einen Wert von 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 oder 1,50 besitzt und die Koeffizienten a, b und c 30-60 Mol-%, 25-65 Mol-% bzw. 1-30 Mol-% bedeuten.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Koeffizienten a, b und c 30-50 Mol-%, 40-60 Mol-% bzw. 3-30 Mol-% bedeuten.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Elemente Titan (Ti) und Zirkon (Zr) teilweise durch Zinn (Sn) ersetzt ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der Elemente Titan (Ti) und Zirkon (Zr) teilweise durch Zinn (Sn) ersetzt ist.

**23**  
**Leerseite**



Fig. 1 25

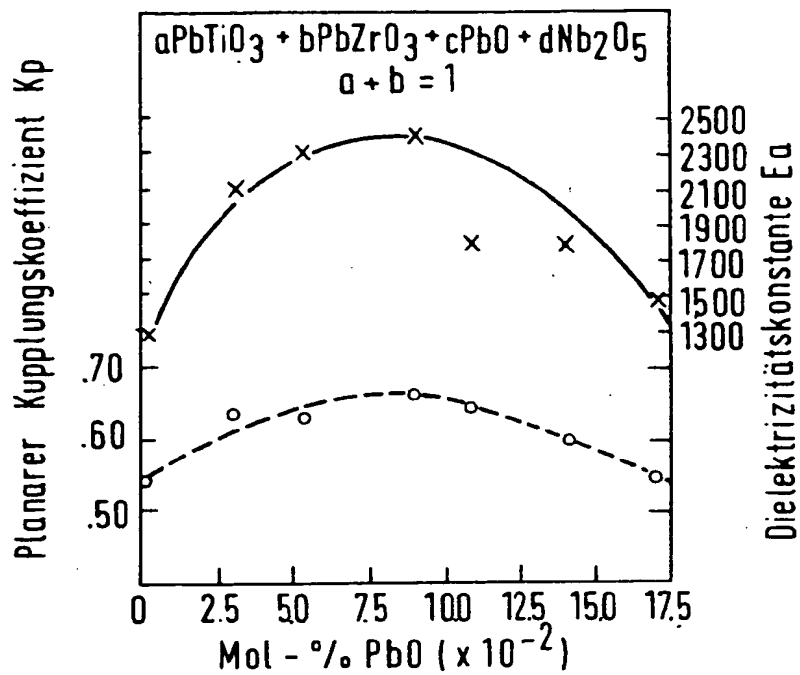
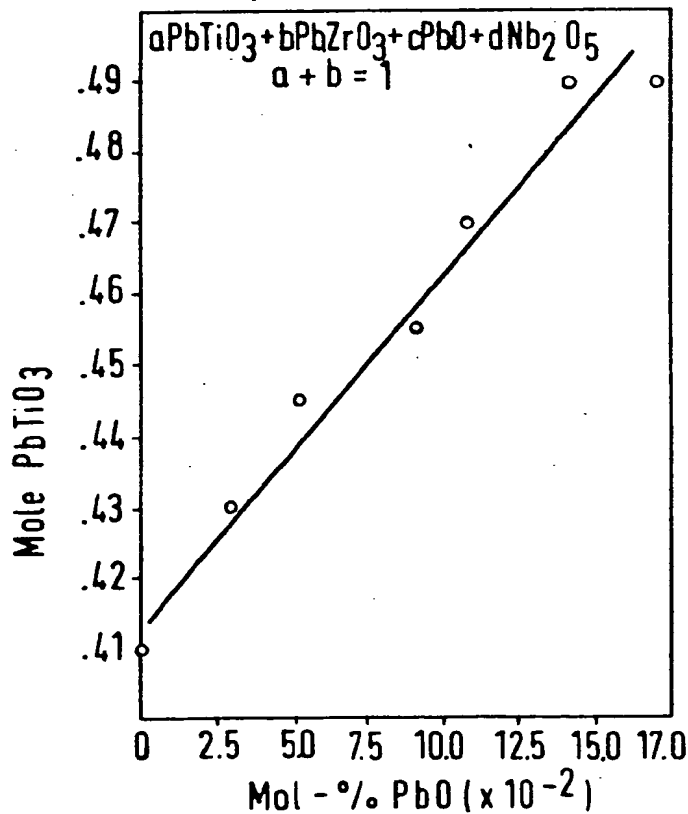


Fig. 2



109833/1671

ORIGINAL INSPECTED

$A_m M O_{2.5+m}$   
 $A = \text{Pb, Ca, Sr, Ba or Cd}$   
 $M = \text{Nd, Sb or Bi}$   
 $m = 0.25, 0.50, 0.75, 10.0, 1.25 \text{ or } 150$

Fig. 3

